

® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

® Offenlegungsschrift

_® DE 100 63 493 A 1

Ê

(1) Aktenzeichen:(2) Anmeldetag:

100 63 493.1 20. 12. 2000

(3) Offenlegungstag:

27. 6. 2002

(5) Int. Cl.⁷:

C 07 C 49/84

C 07 C 45/00 B 01 J 31/02 C 07 F 9/6574 C 07 D 231/20 C 07 D 263/30 C 07 D 401/10

C 07 D 403/10 C 07 D 403/10 C 07 D 413/10

① Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

② Erfinder:

Hermann, Stefan, Dr., 40764 Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (A) Verfahren zur Herstellung von substituierten Arylketonen
- Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von substituierte Arylketonen der allgemeinen Formel (I)

$$R^1$$
 R^2
 R^3

in welcher $R^1,\,R^2,\,R^3\,\mathrm{und}\,R^4$ eine der in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben.

(I)

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von substituierten Arylketonen, welche als agrochemische Wirkstoffe bekannt sind.

[0002] Es ist bekannt, dass man substituierte Arylketone erhält, wenn man geeignete C-H-acide Verbindungen mit substituierten Benzoesäuren oder deren reaktionsfähigen Derivaten umsetzt.

[9003] Als reaktionsfähige Derivate von substituierten Benzoesäuren können beispielsweise die entsprechenden Benzoylcyanide eingesetzt werden, welche erst in Gegenwart von Zinkchlorid und dann unter Zusatz von Triethylamin umgesetzt werden (vgl. EP-A-090 262, EP-A-135 191). Die Benzoylcyanide müssen jedoch hierfür in einer vorgeschalteten

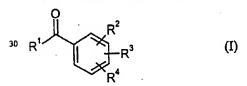
Stufe eigens hergestellt werden. [0004] Die Umsetzung kann auch mit entsprechenden Benzoesäurechloriden, gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln, wie z. B. Acetoncyanhydrin oder Aluminiumchlorid, und in Gegenwart von Basen, wie z. B. Natriumhydrid oder Triethylamin, durchgeführt werden (vgl. EP-A-186 118, EP-A1 86 119, EP-A-186120, EP-A-319 075, EP-Λ-418 175, EP-Λ-487 357, EP-Λ-625 505, EP-Λ-900 795, WO-Λ-96/26193, WO-Λ-96/26200, WO-Λ-96/26206, WO-Λ-96/26200, WO-Λ-96/2600, WO-Λ-96/2600, WO-Λ-96/2600, WO-Λ-96/2600, WO-Λ-96/2600, WO 15 A-98/31681). Auch die Benzoesäurechloride müssen vorher aus den entsprechenden Benzoesäuren hergestellt werden,

was in einer Reihe von Fällen problematisch ist. [0005] Bei direktem Einsatz der freien substituierten Benzoesäuren wird die Umsetzung in Gegenwart von Dehydratisierungsmitteln, wie z. B. Dicyclohexylcarbodiimid, durchgeführt (vgl. EP-A-352 543, WO-A-99/07688, WO-A-99/10327, WO-A-99/10328, WO-A-00/05221, WO-A-00/58306).

[0006] Bei der bekannten, oben skizzierten Herstellungsweise werden jedoch meist mehrere Nebenprodukte gebildet und die Isolierung der gewünschten Produkte ist in der Regel relativ aufwendig und ergibt in vielen Fällen nur unbefriedigende Ausbeuten.

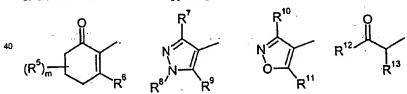
[0007] Phosphonsäureanhydride, insbesondere Propanphosphonsäureanhydrid, sind als Kondensationsreagentien für die Peptid-Synthese bekannt geworden (vgl. Angew. Chem. 1980 (92), 129 130; Phosphorus Sulfur 1987 (30), 645-648).

Es wurde nun gesunden, dass man substituiente Arylketone der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R1 für eine der nachstehenden Gruppierungen steht



45 wobei

m für die Zahlen 0 bis 6 steht,

R⁵ für Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

Aikyillio oder Aryl steht, oder - für den Fall, dass m für 2 steht - gegebenenfalls auch zusammen mit einem zweiten Rest R5 für Alkandiyl (Alkylen) steht,

R⁶ für Hydroxy, Formyloxy, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylsulfinyl oder Arylalkylsulfonyl steht,

R⁷für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl oder Cycloalkyl steht,

R8 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

R9 für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarb

lalkoxy oder Arylsulfonyloxy steht, R¹⁰ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,

für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht, R12 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht, und

R¹³ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht,

R2 für Wassersloff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl

oder Dialkylaminosulfonyl steht.

R3 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl steht, und

R4 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Dialkylaminosulfonyl, Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkylalkylamino, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Arylalkyl, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylamino, Heterocyclyl, Heterocycyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino, Heterocyclylalkyl, Heterocyclylalkoxy, Heterocyclylalkylthio, Heterocyclylalkylamino, Heterocyclyloxyalkyl, Heterocyclylthioalkyl oder Heterocyclylaminoalkyl steht

- einschließlich aller möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auf einfache Weise in guten Ausbeuten und in guter Qualität erhält, wenn man C-H-acide Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

15

20

30

40

50

R1-H (II)

in welcher

R1 die ohen angegehene Bedeutung hat, mit substituierten Benzoesäuren der allgemeinen Formel (III)

(III)25

in welcher R2, R3 und R4 die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines Phosphonsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV)

35

R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht,

und in Gegenwart eines oder mehrerer weiterer Reaktionshilfsmittel sowie in Gegenwart eines oder mehrerer aprotisch polarer Verdünnungsmittel - gegebenenfalls unter Isolierung von Zwischenprodukten - bei Temperaturen zwischen 30°C und +150°C umsetzt.

[0009] Überraschenderweise können die substituierten Arylketone der allgemeinen Formel (I) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf sehr einfache Weise in stark verbesserter Qualität und in wesentlich besseren Raum-Zeit-Ausbeuten als nach den bekannten Verfahren erhalten werden. Die Aufarbeitung ist dabei wegen der guten Wasserlöslichkeit der Reaktionsnebenprodukte sehr einfach.

[0010] Bevorzugte Bedeutungsbereiche der oben und nachstehend definierten Gruppierungen, Reste oder Substituenten werden im Folgenden angegeben:

R1 steht bevorzugt für eine der nachstehenden Gruppierungen

55

R² steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, IIalogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Alkylsulfinyl oder C1-C4-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen. R³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Alkylsulfinyl oder C1-C4-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl

oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 his 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen. R4 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Alkylsulfinyl oder C1-C4-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegehenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoff-

atomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Halogenalkoxy substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Arylalkyl, Arylalkoxy, Arylalkylthio oder Arylalkylamino mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in den Arylgruppen und

gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,

oder für jeweils durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkyls genalkylsulfinyl, C1-C4-Alkylsulfonyl oder C1-C4-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Heterocyclyl, Heterocycyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino, Heterocyclylalkyl, Heterocyclylalkoxy, Heterocyclylalkylthio, Heterocyclylalkylamino, Heterocyclyloxyalkyl, Heterocyclylthioalkyl oder Heterocyclylaminoalkyl, wobei Heterocyclyl jeweils für eine 4- bis 12-gliedrige, gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische, heterocyclische Gruppierung, welche bis zu 9 Kohlenstoffatome, 1 bis 4 Heteroatome (bis zu 4 Stickstoffatome und gegebenenfalls – alternativ oder additiv – ein oder zwei Sauerstoffatome oder ein oder zwei Schwefelatome, oder eine oder zwei SO-Gruppierungen oder eine oder zwei SO₂-Gruppierungen) und gegehenenfalls zusätzlich ein his drei Oxo-Gruppen (C=O) und/oder Thioxo-Gruppen (C=S) als Bestandteile des Heterocyclus enthält, und der gegebenenfalls vorhandene Alkylteil 1 bis 4 Kohlenstoffatome

m steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4.

R⁵ steht bevorzugt für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls durch Halogen, C1-C4-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder gegebenenfalls auch - für den Fall, dass m für 2 steht - zusammen mit einem zweiten

Rest R5 für Alkandiyl (Alkylen) mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

R⁶ steht bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Halogenalkoxy substituiertes Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy, Arylalkylthio Arylalkylsulfinyl oder Arylalkylsulfonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

R7 steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen

oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

R⁸ steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Halogenalkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

R9 steht bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, IIalogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-IIalogenalkyl, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-IIalogenalkoxy substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und

gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

R¹⁸ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsul-

finyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

 R^{11} steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

 R^{12} steht bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 - Λ lkoxy substituiertes Λ lkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloal-

kyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

R¹³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit je-

weils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

R² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder für jeweils gegebenensalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy,

n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Diethylamino, Diethylamino, Dimethylaminosulfonyl, Oder Diethylaminosulfonyl.

R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propoxy, substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylsulfonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, R⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, m- oder i-Propylsulfiny

oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, oder für eine der nachstehenden Heterocyclylmethyl-Gruppierungen

35

R¹⁴ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, fithylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylsulfinyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, in- oder i-Propylsulfonyl,

methylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylamino, Benzyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino steht, für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, oder für den Fall, dass zwei benachbarte Reste R¹⁴ und R¹⁴ sich an einer Doppelbindung befinden – zusammen mit dem benachbarten Rest R¹⁴ auch für eine Benzogruppie-

rung steht, und R¹⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Amino,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Pro-

pyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Ethinyl, Propinyl oder Propenyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclohutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen mit einem benachbarten Rest R¹⁴ oder R¹⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Propan-1,3-diyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyl ('letramethylen) steht,

wobei die einzelnen Reste R¹⁴ und R¹⁵ - soweit mehrere davon an gleiche heterocyclische Gruppierungen gehunden

sind, gleiche oder verschiedene Bedeutungen im Rahmen der obigen Definition haben können.

m steht besonders bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3.

R⁵ steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, oder gegebenenfalls auch - für den Fall, dass m für 2 steht - zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Ethan-1,2-diyl (Dime-

thylen), Propan-1,3-diyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyl (Tetramethylen).

R6 steht besonders bevorzugt Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, noder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy, Phenylsulfonyloxy, Phenylmethoxy, Phenylmethyll-

hio, Phenylmethylsulfinyl oder Phenylmethylsulfonyl. R7 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gege-

benenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, soder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfin sulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

R8 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, noder, i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R9 steht besonders bevorzugt für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Diffuormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenylmethoxy, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy

oder Phenylsulfonyloxy. R¹⁰ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, i- oder n-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, noder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n- oder i-Propylcarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylcarbonyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder

R¹¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclo-

butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

R¹² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. R¹³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls

durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfi-

nyi, Ethylsulfinyi, Methylsulfonyi oder Ethylsulfonyl.

R2 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfony, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl.

R3 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfony, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl.

R4 steht ganz hesonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Pthyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfony, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl, oder für eine der nachstehenden Heterocyclylmethyl-Gruppierungen

10

m steht ganz besonders bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2.

R⁵ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, noder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n-oder i-Propylthio, für Phenyl, oder gegebenenfalls auch - für den Fall, dass m für 2 steht - zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), Propan-1,3-diyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyl (Tetramethylen).

R⁶ steht ganz besonders bevorzugt für Hydroxy.

R⁷ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl.

R8 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

 \mathbb{R}^9 steht ganz besonders bevorzugt für Hydroxy. R14 steht bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Ethinyl, Propinyl, Propenyloxy, Propenylthio oder Propen-

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclopropyloxy, Cyclopropylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylmethoxy oder Cyclopropylmethylamino,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio oder Phenylamino, oder - für den Fall, dass zwei benachbarte Reste R14 und R14 sich an einer Doppelbindung befinden – zusammen mit dem benachbarten Rest R14 auch für eine Benzogruppie-

R¹⁵ steht bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino, für Propenyl oder Propinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl oder Cyclopropylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen mit einem benachbarten Rest R¹⁴ oder R¹⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Propan-1,3-

diyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyl (Tetramethylen), wobei die einzelnen Reste \mathbb{R}^{14} und \mathbb{R}^{15} – soweit mehrere davon an gleiche heterocyclische Gruppierungen gebunden sind, gleiche oder verschiedene Bedeutungen im Rahmen der obigen Definition haben können.

[0011] Verwender man beispielsweise 1,3-Cyclohexandion und 2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoesäure in Gegenwart von Propanphosphonsäureanhydrid (PPSA) als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:

[0012] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden C-H-aciden Verbindungen sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (II) hat R¹ bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für R¹ angegeben worden sind.

[0013] Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sieh bekannten Verfah-

ren hergestellt werden.

[0014] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Benzoesäuren sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (III) haben R², R³ und R⁴ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für R², R³ und R⁴ angegeben worden sind.

[0015] Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-186 118, EP-A-186 119, EP-A-186 120, EP-A-319 075, EP-A-352 543, EP-A-418 175, EP-A-487 357, EP-A-625 505, EP-A-900 795, WO-A-96/26193, WO-A-96/26200, WO-A-96/26206, WO-A-98/31681, WO-A-99/07688, WO-A-99/10327, WO-A-99/10328, WO-A-00/05221, WO-A-00/58306).

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Phosphonsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV) durchgeführt. In der allgemeinen Formel (IV) steht R vorzugsweise für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, insbesondere für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, substituiertes Phenyl. Als beim erfindungsgemäßen Verfahren ganz besonders bevorzugt eingesetztes Phosphonsäureanhydrid sei Propanphosphonsäureanhydrid genannt.

vorzugt eingesetztes Phosphonsaureannydrid sei Propanphosphonsaureannydrid gedrand.

[0017] Die Phosphonsäureanhydride der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Angew. Chem. 1980 (92), 129–130; Phosphorus Sulfur 1987 (30), 645–648).

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel durchgeführt.

[0019] Als Reaktionshilfsmittel sind insbesondere Blausäure oder ihre Derivate ("Cyanoverbindungen") geeignet. Als Beispiele für geeignete Reaktionshilfsmittel seien Blausäure (HCN), Alkalimetallcyanide, wie z. B. Natriumcyanid oder Kaliumcyanid, Cyanhydrine, wie z. B. Acetoncyanhydrin, sowie Cyanosiliziumverbindungen, wie z. B. 2-Cyano-2-(trimethylsilyloxy)-propan oder Trimethylsilylcyanid, genannt.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines oder mehrerer weiterer Reaktionshilfsmittel durchgeführt.

[0021] Als weitere Reaktionshilfsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren kommen vor allem basische organische Stickstoffverbindungen in Betracht. Als Beispiele hierfür seien Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N.N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, N-Ethyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]- undec-7-en (DBU) genannt.

[0022] Das ersindungsgetnäße Versahren wird unter Verwendung eines oder mehrerer aprotisch polarer Verdünnungsmittel durchgeführt. Hierzu gehören inshesondere halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Dichlormethan, Chloroform, Ether, wie Diethylether, Diisopro-

pylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formamild, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäure--methylester, -ethylester, n- oder i-propylester, n-, i- oder s-Butylester, sowie Sulfoxide oder Sulfone, wie Dimethylsulfoxid oder Tetramethylensulfon.

[0023] Als Beispiele für ganz besonders bevorzugte Verdünnungsmittel seien Dichlormethan (Methylenchlorid), Acetonitril, Essigsäureethylester und N,N-Dimethylformamid genannt.

[0024] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -30°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +100°C.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – durchzuführen.

[0026] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man je Mol C-H-acider Verbindung der allgemeinen Formel (II) im allgemeinen zwischen 0,9 und 1,5 Mol, vorzugsweise zwischen 0,95 und 1,2 Mol einer substituierten Benzoesäure der allgemeinen Formel (III), und zwischen 1 und 5 Mol, vorzugsweise zwischen 1,5 und 4 Mol eines Phosphonsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV) sowie jeweils zwischen 1 und 10 Mol, vorzugsweise zwischen 1 und 4 Mol Reaktionshilfsmittel ein.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine substituierte Benzoesäure der allgemeinen Formel (III) mit einem Verdünnungsmittel vorgelegt und eine C-II-acide Verbindung der allgemeinen Formel (II) sowie ein Reaktionshilfsmittel werden dazu gegeben. Dann wird eine Lösung eines Phoshonsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV) in einem geeigneten Verdünnungsmittel zur Mischung gegeben. Dann wird die Reaktionsmischung bei der geeigneten Reaktionstemperatur bis zum Ende der Umsetzung gerührt. Die gegebenenfalls bei Umsetzung enolisierbarer Ausgangsstoffe der Formel (I) angefallenen Enolester können dann auf übliche Weise isoliert werden. Die weitere Umsetzung zu den substituierten Arylketonen der allgemeinen Formel (I) erfolgt anschließend in Gegenwart von wenigstens einem weiteren Reaktionshilßmittel. Die Aufarbeitung kann dann nach üblichen Methoden erfolgen (vgl. die Herstellungsbeispiele).

[0028] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellenden substituierten Arylketone der allgemeinen Formel (1) können als agrochemische Wirkstoffe, insbesondere als Herbizide eingesetzt werden (vgl. EP-A-186 118, EP-A-186 119, EP-A-186 120, EP-A-319 075, EP-A-352 543, EP-A-418 175, EP-A-487 357, EP-A-625 505, EP-A-900 795, - 30 WO-A-96/26193, WO-A-96/26200, WO-A-96/26206, WO-A-98/31681, WO-A-99/07688, WO-A-99/10327, WO-A-99/10328, WO-A-00/05221, WO-A-00/58306).

35

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

H₃C CH₃ OCH₃

Stufe 1

H₃C CH₃

CI

50

55

[0029] 1,0 g (5,0 mMol) 2-Chlor-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Dann werden nach einander 0,7 g (5 mMol) 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion, 4 ml N-Ethyl-morpholin, 0,3 g 4-Dimethylamino-pyridin und 7 ml einer 50%igen Lösung von Propanphosphonsäureanhydrid (11 mMol PPSA) in Essigsäureethylester dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird unter vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand mit ca. 100 ml Wasser versetzt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

[0030] Man erhält 1,0 g (67% der Theorie) 2-Chlor-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure-(5,5-dimethyl-3-oxo-1-cyclo-hexen-1-yl-ester) vom Schmelzpunkt 118°C.

Stufe 2

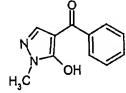
[0031] 1,0 g (3,1 mMol) 2-Chlor-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure-(5,5-dimethyl-3-oxo-1-cyclohexen-1-yl-ester) vgl. Stufe 1 - werden in 20 ml Acetonitril gelöst und mit 0,5 ml Triethylamin und 0,27 g Acetoncyanhydrin versetzt. Die Reaktionsmischung wird dann 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird mit 80 ml Wasser verdünnt und zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extraktionslösungen werden unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit Petrolether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

[0032] Man erhält 0,8 g (80% der Theorie - bezogen auf Stufe 1) 2-(2-Chlor-4-methoxy-3-methyl-benzoyl)-3-hydroxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on vom Schmelzpunkt 98°C.

20

10

Beispiel 2



[0033] 3,1 g (25 mMol) Benzoesäure werden in 80 ml Acetonitril vorgelegt und mit 2,5 g (25 mMol) 1-Methyl-5-hydroxy-pyrazol und 20 ml N-Ethyl-morpholin versetzt. Dann werden 20 ml einer 50% igen Lösung von Propanphosphonsäurcanhydrid (39 mMol PPSA) in Essigsäurcethylester dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird die Mischung mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand in 50 ml Acetonitril aufgenommen, mit je 3 ml Acetoncyanhydrin und Triethylamin versetzt und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen unter vermindertem Druck wird säulenchromatografisch (Kieselgel, Toluol/Acetonitril, Vol. 1/1) aufgearbeitet. [0034] Man erhält 1,04 g (21% der Theorie) (5-Hydroxy-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-(phenyl)-methanon.

40

45

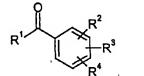
50

60

65

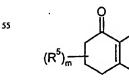
Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R1 für eine der nachstehenden Gruppierungen steht



wobei

m für die Zahlen 0 bis 6 steht,

R⁵ für Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylthio oder Aryl steht, oder – für den Fall, dass m für 2 steht gegebenenfalls auch zusammen mit einem zweiten Rest R5 für Alkandiyl (Alkylen) steht, R⁶ für Hydroxy, Formyloxy, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylsulfinyl oder Arylalkylsulfonyl steht,

R7 für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl oder Cycloalkyl steht, R8 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkyl alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht, R9 für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy steht, R¹⁰ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht, R¹¹ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht, 10 R¹² für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht, und R13 für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl steht, R² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl steht, R3 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl steht, und R⁴ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Ilalogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Dialkylaminosulfonyl, Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkylalkylamino, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Arylalkyl, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylamino, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino, Heterocyclylalkyl, Heterocyclylalkoxy, Heterocyclylalkylthio, Heterocyclylalkylamino, Heterocyclyloxyalkyl, Heterocyclylthioalkyl oder Heterocyclylaminoalkyl steht – einschließlich aller möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) –, dadurch gekennzeichnet, dass man C-H-acide Verbindungen der allgemeinen Formel (II) - 30 R1-II (II) in welcher R1 die oben angegebene Bedeutung hat, mit substituierten Benzoesäuren der allgemeinen Formel (III) 35 (III)40 in welcher R2, R3 und R4 die oben angegebene Bedeutung haben, 45 in Gegenwart eines Phosphonsäureanhydrids der allgemeinen Formel (IV) 50 in welcher 55 R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht, und in Gegenwart eines oder mehrerer weiterer Reaktionshilfsmittel sowie in Gegenwart eines oder mehrerer aprotisch polarer Verdünnungsmittel – gegebenenfalls unter Isolierung von Zwischenprodukten – bei Temperaturen zwischen -30°C und +150°C umsetzt. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 60 R1 für eine der nachstehenden Gruppierungen steht 65

R2 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Alkylsulfinyl oder C1-C4-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 his 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Alkylsulfinyl oder C1-C4-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

R4 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio, Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, C1-C4-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Arylalkyl, Arylalkoxy, Arylalkylthio oder Arylalkylamino mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in den Arylgruppen und gegehenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,

oder für jeweils durch Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, IIalogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-IIalogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Heterocyclyl, Heterocycyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylamino, Heterocyclylalkyl, Heterocyclylalkoxy, Heterocyclylalkylthio, Heterocyclylalkylamino, Heterocyclyloxyalkyl, Heterocyclylthioalkyl oder Heterocyclylaminoalkyl, wobei Heterocyclyl jeweils für eine 4- bis 12-gliedrige, gesättigte oder ungesättigte, monocyclische oder bicyclische, heterocyclische Gruppierung, welche bis zu 9 Kohlenstoffatorne, 1 bis 4 Heteroatome (bis zu 4 Stickstoffatorne und gegebenenfalls - alternativ oder additiv - ein oder zwei Sauerstoffatome oder ein oder zwei Schwefelatome, oder eine oder zwei SO-Gruppierungen oder eine oder zwei SO2-Gruppierungen) und gegebenenfalls zusätzlich ein bis drei Oxo-Gruppen (C=O) und/oder Thioxo-Gruppen (C=S) als Bestandteile des Heterocyclus enthält, und der ge-

gebenenfalls vorhandene Alkylteil 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, 30

5

10

15

20

25

35

40

45

50

55

60

m für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht, R⁵ für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls durch Halogen, C1-C4-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder gegebenenfalls auch für den Fall, dass m für 2 steht zusammen mit einem zweiten Rest R5 für Alkandiyl (Alkylen) mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁶ für Hydroxy, Formyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C4-Halogenalkoxy substituiertes Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylalkoxy, Arylalkylthio Arylalkylsulfinyl odcr Arylalkylsulfonyl mit jewcils 6 odcr 10

Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, R⁷ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Alkoxycarbonyl mit

jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-

Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, R⁸ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Halogenalkoxy substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil

R⁹ für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substimiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in

der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

R₁₀ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl

oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht, R11 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 65 Kohlenstoffatomen oder für gegehenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R12 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

R13 für Wasserstoff, Cyano, Carhamoyl, Halogen, oder für jeweils gegehenenfalls durch Cyano, Halogen oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R2 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl 15 oder Diethylaminosulfonyl steht.

R3 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Buryl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n-oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n-oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylamino-

R4 für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n-oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, - 30 Ethoxy, n-oder i-Propoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, noder i-Propylsulfonyl,

oder für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Dimethylaminosulfonyl oder Diethylaminosulfonyl, oder für eine der nachstehenden Heterocyclylmethyl-Gruppierungen steht,

35

$$R^{14}$$
 $N = N$
 $N =$

R14 für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Din-propylamino oder Di-i-propylamino,

oder für jeweils gegehenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenylthio, Butenylthio, Propenylamino oder Butenylamino,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclobexyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclopentylthio, Cyclopentylthio, Cyclopentylthio, Cyclopentylmentyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopentylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclopentylmethylthio, Cyclopentylmethylmio, Cyclopentylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclopentylmet

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylamino, Benzyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino steht, für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, oder – für den Fall, dass zwei benachbarte Reste R¹⁴ und R¹⁴ sich an einer Doppelbindung befinden – zusammen mit dem benachbarten Rest R¹⁴ auch für eine Benzogruppierung steht, und

R15 für Wasserstoff, Hydroxy, Amino,

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

60

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder iPropyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino,
für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Ethinyl, Propinyl oder Propenyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopenylmethyl, Cyclop

oder für jeweils gegehenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen mit einem benachbarten Rest R¹⁴ oder R¹⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Propan-1,3-diyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyl (Tetramethylen) steht,

wobei die einzelnen Reste R¹⁴ und R¹⁵ – soweit mehrere davon an gleiche heterocyclische Gruppierungen gebunden

sind, gleiche oder verschiedene Bedeutungen im Rahmen der obigen Definition haben können,

m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

R⁵ für Fluor, Chlor, Brotn, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, oder gegebenenfalls auch – für den Fall, dass m für 2 steht – zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl oder Butan-1,4-diyl steht,

Ré für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituites Methoxy, Ethoxy, noder i-Propoxy, noder i-Propoxy, noder i-Propylthio, noder i-Propylthio, noder i-Propylthio, noder i-Propylthio, noder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, noder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyl, noder i-Propylsulfonyl, Methylsulfonyl, noder i-Propylsulfonyl, Notetyloxy, Propinyloxy, noder i-Propylsulfonyloxy, noder i-Propylsulfonylox

stituiertes Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy, Phenylsulfonyloxy, Phenylmethoxy, Phenylmethylthio, Phenylmethylsulfinyl oder Phenylmethylsulfonyl steht,

R⁷ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylshio, m- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R⁸ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl

steht, R⁹ für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methoxycarbonyloxy, M

nyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder nyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Pluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenylmethoxy, Benzoyloxy, Benzoylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy.

Benzoylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy.

R¹⁰ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch
Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, i- oder n-Propoxy substitutiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n- oder i-Propylcarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butylcarbonyl, Methoxy,

Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfinyl oder Ethylsulfinyl steht.

R¹¹ für Wasserstoff, für gegehenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R¹² für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Pihyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, und

R¹³ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, methylsulfinyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl steht.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R² für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfinylmethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfony, Ethylsulfonyl oder Dimethylaminosulfonyl steht,

rony, Ethylsunonyi oder Dittethylanthosunonyi stent, R³ für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, 'Irichlormethyl, Methoxynethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Bethylsulfinyl, Methylsulfinyl, Bethylsulfinyl, Methylsulfinyl, Bethylsulfinyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfinyl, Bethylsulfinyl, Bethylsu

R⁴ für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Methoxymethyl, Methoxymethyl, Methoxymethyl, Methoxymethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfonylmethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfony, Ethylsulfonyl oder. Dimethylaminosulfonyl, oder für eine der nachstehenden Heterocyclylmethyl-Gruppierungen steht,

m für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, R⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substitutiertes Methyl für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substitutiertes Methyl für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substitutiertes Methyl für jeweils gegebenenfalls gegebenen

Ethylthio, n- oder i-Propylthio, für Phenyl, oder gegebenenfalls auch – für den Fall, dass m für 2 steht – zusammen mit einem zweiten Rest R⁵ für Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl oder Butan-1,4-diyl steht, R⁶ für Hydroxy steht,

R⁷ für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht,

R⁸ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R⁹ für Hydroxy steht,
R¹⁴ für Wasserstoff, Ilydroxy, Mercapto, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor,
Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl,
n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfinyl,
n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl,